

009611262

WPI Acc No: 1993-304810/199339

XRAM Acc No: C93-135634

XRPX Acc No: N93-234469

Current-less deposition of metal coatings on UV hardenable varnishes -
using noble metal cpd. metallisation activators gives improved adhesive
strength

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: GIESECKE H; HAESE W; WOLF G

Number of Countries: 014 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 562393	A1	19930929	EP 93104080	A	19930312	199339 B
DE 4209708	A1	19930930	DE 4209708	A	19920325	199340
CA 2092159	A	19930926	CA 2092159	A	19930322	199351
JP 6017255	A	19940125	JP 9382458	A	19930318	199408
US 5436034	A	19950725	US 9331458	A	19930315	199535
			US 94358660	A	19941219	
EP 562393	B1	19951108	EP 93104080	A	19930312	199549
DE 59300875	G	19951214	DE 500875	A	19930312	199604
			EP 93104080	A	19930312	
ES 2079222	T3	19960101	EP 93104080	A	19930312	199608
JP 3279713	B2	20020430	JP 9382458	A	19930318	200230

Priority Applications (No Type Date): DE 4209708 A 19920325

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; DE 3627256; EP 214097; EP 256395; EP 456908; GB 2169925; JP 2205686

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 562393 A1 G 7 C23C-018/30

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE 4209708 A1 5 C23C-018/30

CA 2092159 A C23C-018/18

JP 6017255 A 6 C23C-018/20

US 5436034 A 5 B05D-003/02 Cont of application US 9331458

EP 562393 B1 G 7 C23C-018/30

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

DE 59300875 G C23C-018/30 Based on patent EP 562393

ES 2079222 T3 C23C-018/30 Based on patent EP 562393

JP 3279713 B2 6 C23C-018/20 Previous Publ. patent JP 6017255

Abstract (Basic): EP 562393 A

Currentless deposition of adhesive metal coatings on to
UV-hardenable varnishes involves the following steps: a) coating of the
surface with a UV-hardenable formulation; b) hardening of the coated
surface using UV radiation; and c) currentless metallisation of the
UV-hardened layer. In addition to standard components for UV-hardenable
varnishes, the formulation used here contains (i) 0.5-5 wt.% noble
metal cpds. of sub-gps. 1 and 8 of the periodic table, which act as
metallisation activators, and (ii) either 2-20 wt.% filler or max. 25
wt.% solvent, or a mixture of 2-20 wt.% filler and max. 25 wt.%
solvent, with actual weights being determined by the total quantity of
formulation required.

This Page Blank (uspto)

628 654 681 722

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; D10-R; P1592-R F77; M9999 M2017; M9999 M2073; L9999 L2391;
L9999 L2073; K9869 K9847 K9790; S9999 S1605-R

002 017; ND07; N9999 N7147 N7034 N7023; N9999 N7090 N7034 N7023; N9999
N7114 N7103 N7034 N7023; K9483-R; K9552 K9483; K9698 K9676; B9999
B4988-R B4977 B4740; Q9999 Q7114-R; Q9999 Q7454 Q7330; Q9999 Q7498
Q7330; Q9999 Q7512; K9449

003 017; R05038 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D93 F23 F24; D01 D11 D10
D12 D55 D51 D58 F34 F41 D63; A999 A179 A157; A999 A771; A999 A179
A157; A999 A771

004 017; G1390 R01541 D00 F80 O- 6A Mg 2A Si 4A; R01694 D00 F20 O- 6A
Si 4A; A999 A237; A999 A771

005 017; A999 A475

Derwent Registry Numbers: 1541-U; 1694-U; 5038-U

?

This Page Blank (uspto)

Organic noble metal cpds., pref. those of palladium, are used at a concn. of 0.8-4 wt.%, pref. 1-3 wt.%. Quantities of filler used range between 3-15, pref. 5-15 wt.%, and quantities of solvent 5-20, pref. 10-20 wt.%.

USE - Deposition of metallic coatings on pressed circuits, foil keyboards, switching mats, sensors and screen surfaces (claimed
Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 562393 B

Process for the electroless deposition of strongly adhering metal layers atop UV-curable varnishes, which consists essentially of the steps of (a) coating the surfaces with UV-curable formulations, (b) curing the coated surfaces with UV radiation and (c) electroless metallisation of the UV-cured layers, characterised in that the formulations of the varnishes contain, as well as the customary components of UV-curable varnishes, 0.5 to 5% by weight of noble metal compounds of subgroup I or VIII of the periodic table (Mendeleev) as metallisation activators and, in addition, either 2 to 20% by weight of fillers or up to 25% by weight of solvents or a combination of 2 to 20% by weight of fillers and upto 25% by weight of solvents, the weights given being based on the entire amount of the formulation.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5436034 A

Electroless deposition process comprises: (a) coating the surfaces of nonconducting substrates with UV-curable formulations; (b) curing the coated surfaces with UV-radiation; and (c) electroless metallisation of the UV-cured films. Formulation (a) comprises: (i) a binder of unsatd. polyesters, polyester acrylates, epoxy acrylates or urethane acrylates; (ii) a reactive diluent comprising styrene, vinyl acetate, N-vinylpyrrolidone, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethoxyethyl acrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, trimethylolpropane acrylates, tripropylene glycol diacrylate, trimethylolpropylformal monoacrylate or pentaerythritol tetraacrylate; and (iii) a photoinitiator consisting of diketal, benzoin ether, acetophenone, benzophenone or thioxanthone. Formulations also contain 0.5-5 wt.% noble metal cpds. from gp. or gp. VIII as metallisation activators; 2-20 wt.% fillers; and 1-25 wt.% solvents.

USE/ADVANTAGE - For electroless deposition of strongly adhering metal films (claimed). Smooth films are produced rapidly.

Dwg.0/0

Title Terms: CURRENT; LESS; DEPOSIT; METAL; COATING; ULTRAVIOLET; HARDEN; VARNISH; NOBLE; METAL; COMPOUND; METALLISE; ACTIVATE; IMPROVE; ADHESIVE; STRENGTH

Derwent Class: A35; A85; L03; M13; P42; V03; V04

International Patent Class (Main): B05D-003/02; C23C-018/18; C23C-018/20; C23C-018/30

International Patent Class (Additional): H05K-003/18; H05K-003/38

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-R01; A11-C02B; A11-C02C; A11-C04B; A12-B01B; L03-H04E3; L03-J; M13-B

Manual Codes (EPI/S-X): V03-C01A2; V03-C07; V04-R02A

Plasdoc Codes (KS): 0036 0054 0057 0060 0063 0066 0147 0150 0153 0165 0168
0205 0224 0229 1294 2016 2020 2194 2198 2211 2220 2300 2318 2427 2437
2439 2481 2493 2506 2728 2740 2743 3278

Polymer Fragment Codes (PF):

001 017 03- 06- 08& 10- 15- 150 17& 17- 18- 18& 19& 19- 20& 229 231 308
316 341 353 359 398 431 44& 443 466 47& 471 473 477 48- 57& 623 627

This Page Blank (uspto)

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 42 09 708 A 1

(21) Aktenzeichen: P 42 09 708.8
(22) Anmeldetag: 25. 3. 92
(43) Offenlegungstag: 30. 9. 93

(51) Int. Cl. 5:

C 23 C 18/30

H 05 K 3/18
// C09D 167/06,
163/10, 175/14,
125/08, 131/04,
139/06, 133/04,
133/14, 17/00

(2)

(71) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Giesecke, Henning, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln, DE;
Wolff, Gerhard-Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 4047
Dormagen, DE; Haese, Wilfried, Dipl.-Chem. Dr.,
5068 Odenthal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von stromlos abgeschiedenen Metallschichten

(57) Stromlos abgeschiedene Metallschichten mit verbesserter Haftung können dadurch erhalten werden, daß man die Oberfläche der zu metallisierenden Substrate mit einer Formulierung beschichtet, die aus UV-härtbaren Lacken, Edelmetallverbindungen als Aktivatoren und zusätzlich entweder Füllstoffe oder Lösungsmittel oder eine Kombination von Füllstoffen und Lösungsmitteln enthalten, diese Lacke durch UF-Strahlung aushärtet und die so behandelten Substrate anschließend stromlos metallisiert.

DE 42 09 708 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung besser haftender Metallschichten auf nicht leitenden Substraten, wobei ein UV-härtbarer Lack als Binder für Edelmetallverbindungen (Aktivatoren) eingesetzt wird, der zusätzlich entweder Füllstoffe oder Lösungsmittel oder eine Kombination von Füllstoffen und Lösungsmitteln enthält.

Es ist bekannt, daß man zur Erzielung haftfester Metallaufslagen auf elektrisch nicht leitenden Substraten zunächst einen haftvermittelnden Lack auf die Oberfläche dieser Substrate aufträgt. Der Nachteil dieser Vorbehandlungsmethode, bei der beispielsweise ABS-Polymerate eingesetzt werden, besteht jedoch darin, daß ein mit einer solchen Lacksschicht überzogener Formkörper vor der eigentlichen Metallisierung zur Aufrauhung der Oberfläche mit einer Beize behandelt werden muß (DE-OS 19 58 839).

Es ist deshalb bereits vorgeschlagen worden, nichtmetallische Substrate ohne vorheriges Beizen direkt mit einer Aktivatorlösung für die stromlose Metallisierung zu behandeln, die als Haftvermittlung Gemische, beispielsweise aus Acrylnitril/Butadien-Copolymerisaten und gegebenenfalls Phenolharzen enthalten; solche Gemische sind recht kompliziert zusammengesetzt (US 3.305.460, US 3.560.257). Die Haftfestigkeit der erzeugten Metallschichten ist dennoch nicht ausreichend, und die haftvermittelnden Polymere erfüllen nicht die hohen Anforderungen, die für die thermischen und elektrischen Eigenschaften beispielsweise von Leiterplatten gefordert werden. Daher konnte sich ein derartiges Verfahren bisher in der Technik nicht durchsetzen.

Das Verfahren gemäß US 4.368.281 liefert demgegenüber zwar bessere Haftfestigkeiten, jedoch werden in diesem Verfahren unverhältnismäßig hohe Aktivatormengen, nämlich 5 bis 16 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Haftvermittler, benötigt.

Unter Verwendung von geringen Aktivatormengen konnten gute Haftfestigkeiten bisher nur dann erreicht werden, wenn man Substratoberflächen mit Formulierungen behandelt, die als wesentliche Bestandteile Edelmetallverbindungen (Aktivatoren), Bindemittel, Füllstoffe und mehr als 40 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Haftvermittler, an Lösungsmitteln enthalten. Solche Verfahren sind in DE-OS 36 27 265, DE-OS 36 25 587 und DE-OS 37 43 780 beschrieben. Die gute Metallhaftung auf diesen Formulierungen wird darauf zurückgeführt, daß beim Trocknen des Haftvermittlers rauhe, poröse Oberflächen entstehen, in die sich die stromlos abgeschiedenen Metallschichten verankern können.

Es wurde nun gefunden, daß man auch auf der Basis von UV-härtbaren Lacken Metallisierungen mit hervorragenden Haftfestigkeiten erzeugen kann, wenn man solchen UV-härtbaren Lacken als wesentliche Bestandteile Edelmetallverbindungen (Aktivatoren) und Füllstoffe oder Edelmetallverbindungen und bis zu 25 Gew.-% an Lösungsmitteln oder Edelmetallverbindungen und eine Kombination von Füllstoffen und bis zu 25 Gew.-% an Lösungsmitteln zumischt. Das erfundungsgemäßige Verfahren ist um so überraschender, als bei der bekanntmaßen raschen UV-Härtung glatte und an den Oberflächen geschlossene Lacksschichten gebildet werden.

Es wurde ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von festhaftenden Metallschichten auf UV-härtbaren Lacken, im wesentlichen bestehend aus den Verfahrensschritten

- Beschichten der Oberflächen mit UV-härtbaren Formulierungen,
- Aushärten der beschichteten Oberflächen mit UV-Strahlung und
- stromlose Metallisierung der UV gehärteten Schichten,

gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Formulierungen der Lacke neben den üblichen Bestandteilen von UV-härtbaren Lacken 0,5 bis 5 Gew.-% an Edelmetallverbindungen der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems (Mendelejew) als Metallisierungsaktivatoren und zusätzlich entweder 2 bis 20 Gew.-% an Füllstoffen oder bis zu 25 Gew.-% als Lösungsmitteln oder eine Kombination von 2 bis 20 Gew.-% an Füllstoffen und bis zu 25 Gew.-% an Lösungsmitteln enthalten, wobei alle Gewichtsangaben auf die gesamte Formulierung bezogen sind.

Die erfundungsgemäß einsetzbaren neuen Formulierungen enthalten demnach neben den für UV-Lacken üblichen Bindemitteln, reaktiven Verdünnern und Fotoinitiatoren als wesentliche Bestandteile zum einen die genannten Edelmetallverbindungen und zum anderen entweder Füllstoffe oder Lösungsmittel oder eine Kombination beider.

UV-härtbare Lacke sind dem Fachmann bekannt. Als Beispiele seien genannt: ungesättigte Polyester, Polyesteracrylate, Epoxyacrylate und Urethanacrylate. Reaktive Verdünner für UV-Lacke sind ebenfalls bekannt; beispielsweise seien genannt: Styrol, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat als monofunktionelle Verbindungen und 1,6-Hexandioldiacrylat, Trimethylenpropan-acrylate, Tripropylene-glykol-diacyrat, Trimethylolpropyl-formalmonoacrylat, Pentaerythritol-tetraacrylat als vernetzende mehrfunktionelle Verbindungen. Auch hierfür einsetzbare Fotoinitiatoren sind dem Fachmann bekannt und sind beispielsweise: Diketale, Benzoinether, Acetophenone, Benzophenone und Thioxanthone. Systeme, die UV-härtbare Bindemittel, reaktive Verdünner und Fotoinitiatoren der genannten Art enthalten, sind beispielsweise beschrieben in US 3.968.305, EP 274 593, EP 274 596, EP 20 344, US 3.297.745, US 3.673.140.

Wesentlich für die erfundungsgemäß eingesetzte Formulierung des Haftvermittler Lacks ist ein Gehalt an 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,8 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% an Edelmetallverbindungen der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems (Mendelejew). Die Angaben in Gew.-% sind auf die Gesamtmenge des Haftvermittlers bezogen. Die Edelmetallverbindungen liegen in den erfundungsgemäß einzusetzenden Formulierungen entweder gelöst oder in fein dispergierter Form mit Teilchengrößen unterhalb von 5 µm vor. Von allen in der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems enthaltenen Edelmetallen werden die des Platins, Palladiums, Golds und Silbers bevorzugt eingesetzt. Die Edelmetalle können in Form einer anorganischen oder organischen Verbindung, bevorzugt in Form einer organischen Verbindung, eingesetzt werden. Solche organischen Verbindungen sind vielfach Komplexe. Sie können hergestellt werden unter Einsatz von Olefinen (Dienen), von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen, von Kronenethern, von Nitriden und von Diketonen, wie Pentadion-2,4. Einige wichtige Beispiele solcher organischer Edelmetallverbindungen sind: 1,2- und 1,3-Butadien-palladiumdichlorid, Bisacetonitril-palladiumdichlorid, Bisbenzonitril-palladiumdichlorid, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydridpalladiumdi-

chlorid, Mesityloxid-palladiumchlorid, 3-Hepten-2-on-palladiumchlorid, 5-Methyl-3-hexen-2-on-palladiumchlorid und Bispentadion-2,4-palladium. Diese Beispiele zeigen die besondere Bevorzugung von Palladiumverbindungen.

Der Einsatz von Edelmetallverbindungen der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der genannten Art ohne zusätzliches Bindemittel ist aus DE-OS 30 25 307 und DE-OS 31 48 280 sowie DE-OS 33 24 767 bekannt.

Wenn gleich es erfahrungsgemäß möglich ist, ein Gemisch mehrerer Edelmetallverbindungen einzusetzen, ist es aus Gründen der einfacheren Herstellweise bevorzugt, nur eine Edelmetallverbindung zu verwenden.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der erfahrungsgemäß einzusetzenden Bindemittel(Lack-)Formulierungen ist der Gehalt entweder an Füllstoffen oder an Lösungsmitteln bis zu 25 Gew.-% oder an einer Kombination aus Füllstoffen oder einer solchen Menge an Lösungsmittel. Fehlen solche erfahrungsgemäßen Anteile in den Formulierungen, so erhält man lediglich ausreichend festhaftende Lackierungen auf den damit beschichteten Substraten, die beispielsweise den Gitterschnittest mit Ergebnissen GT 1 bis GT 0 erreichen (DIN 53 151). Werden auf solchen Lacken jedoch Metallschichten stromlos abgeschieden, reicht die Haftung dieser Metallschichten für viele technische Einsatzzwecke, beispielsweise für Leiterplatten, nicht aus, wenn man Füllstoffe oder Lösungsmittel oder eine Kombination beider fortläßt.

Eine der erfahrungsgemäßen Maßnahmen ist daher die Kombination der genannten Edelmetallverbindungen mit 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung.

Die Füllstoffe werden den erfahrungsgemäß einzusetzenden Formulierungen in fein verteilter Form mit einer Teilchengröße von unterhalb 5 µm zugesetzt. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Füllstoffe verwendet werden. Als Füllstoffe kommen die auch ansonsten aus der Druck- bzw. Lackierungstechnik bekannten Hilfsstoffe, wie Pigmente, disperse Kiesel-säuren, Tonmineralien, Ruße und rheologische Additive in Betracht. Beispiele hierfür sind: Aerosile, TiO₂, Talcum, Eisenoxide, Kieselgur, Schwerspat, Kaoline, Quarzmehl, Smectite, Farbrübe, Graphite, Zinksulfide, Chromgelb, Bronzen, organische Pigmente und Kreide. Solche Pigmente müssen ferner die Forderung erfüllen, die anschließende UV-Härtung der Formulierung nicht oder nicht wesentlich zu beeinträchtigen.

Füllstoffe wurden auch bereits in den Formulierungen der genannten DE-OS 36 27 256, DE-OS 36 25 587 und DE-OS 37 43 780 eingesetzt; während dort jedoch in den physikalisch trocknenden und viel Lösungsmittel enthaltenden Formulierungen große Mengen an Füllstoffen eingesetzt werden müssen, ist es bei den erfahrungsgemäß angewandten UV-härtenden Systemen möglich, bedeutend geringere Anteile an Füllstoffen, bezogen auf das Bindemittel, einzusetzen und dennoch hervorragende Haftungen zu erzielen.

Eine weitere Variante in den erfahrungsgemäß einzusetzbaren UV-härbaren Formulierungen besteht darin, zusätzlich zu den genannten Edelmetallverbindungen Lösungsmittel in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, beispielsweise 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, an Lösungsmitteln zuzusetzen, wobei die Gewichtsanteile auf das Gesamtgewicht der Formulie-

rung bezogen sind. Bei dieser Variante ist es von Vorteil, daß die lösungsmittelhaltigen Formulierungen ohne vorheriges Trocknen der UV-Härtung unterworfen werden können.

5 Lösungsmittel, die für diese Variante in Frage kommen, sind in der Druck- bzw. Lackiertechnik bekannt. Beispiele sind: aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylo, Trimethylbenzole, Petrolether und andere; alkoholische Verbindungen, wie 10 Glycerin, Ethylenglykole, Propylenglykole; Ketone, wie Methylbutylketon, Cyclohexanon, Methylisobutylketon; Ester, wie Essigsäurebutylester, Phthalsäuredioctylester, Glykolsäurebutylester; Glykether, wie Ethylen-glykolmonomethylether, Diethylenglykolmethylether, Diglyme, Propylenglykolmonomethylether; Ester von Glykethern, wie Ethylglykolacetat, Propylenglykol-monomethyletheracetat; Halogenkohlenwasserstoffe; Diacetonalkohol. Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer dieser Lösungsmittel und ihre Verschmelzung mit anderen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Nicht aus technischen oder funktionalen Gründen, sondern aus Gründen der Arbeitsplatzsicherheit ist es zweckmäßig, Lösungsmittelgemische mit einem Flammpunkt von mehr als 21°C einzusetzen.

25 Eine noch weitere Ausführungsvariante der erfahrungsgemäß einzusetzenden UV-härbaren Formulierungen ist der Zusatz von Edelmetallverbindungen und einer Kombination der genannten Füllstoffe und Lösungsmittel. Auch in solchen Kombinationen können die 30 Füllstoffe und die Lösungsmittel in den oben bezeichneten Mengen zum Einsatz kommen.

Weitere Zusätze zu den erfahrungsgemäß einsetzbaren Formulierungen sind solche, die ihre funktionellen Eigenschaften nicht beeinträchtigen, beispielsweise 35 Verlaufsmittel, wie Silicone, Tenside und andere oder Farbstoffe, beispielsweise zur Kennzeichnung und Unterscheidung.

Die Herstellung der erfahrungsgemäß einsetzbaren Formulierungen geschieht im allgemeinen durch Vermischen der Bestandteile. Hierzu sind neben dem einfachen Rühren besonders die in der Lack- und Drucktechnik üblichen Naßzerkleinerungsaggregate, wie Kneter, Attritoren, Walzenstühle, Dissolver, Rotor-Stator-Mühlen, Kugelmühlen sowie Rührwerksmühlen besonders geeignet. Selbstverständlich kann das Einarbeiten der Formulierungsbestandteile auch in getrennten Schritten durchgeführt werden.

Beispielsweise kann man den Aktivator (Edelmetallverbindung) zuerst in den Bindemitteln, reaktiven Verdünnern und gegebenenfalls Lösungsmitteln lösen bzw. dispergieren und dann erst Füllstoffe einarbeiten. Auch ein vorheriges Anteigen der Füllstoffe in den Lösungsmitteln und reaktiven Verdünnern unter hohen Scherkräften ist eine geeignete Verfahrensvariante.

45 Eine noch weitere Verfahrensvariante besteht darin, daß man Edelmetallverbindungen, Füllstoffe und gegebenenfalls Lösungsmittel direkt in fertig formuliertes UV-härbare Lacksystem einarbeitet. Dieses Verfahren bietet sich besonders bei Verwendung von löslichen organischen Edelmetallverbindungen und von Füllstoffen, wie Aerosilen, modifiziertem TiO₂, Betoniten und anderen an.

Durch das Aufbringen der beschriebenen Formulierungen können Oberflächen nicht leitender Substrate für eine stromlose Metallisierung aktiviert werden, wobei außerordentlich haftfeste Metallschichten entstehen. Das Aufbringen erfolgt im allgemeinen mit Hilfe der aus der Lack-, Druck- bzw. Leiterplattentechnik be-

kannten Verfahren. Dabei können die Oberflächen vollständig oder auch nur teilweise beschichtet werden. Eine teilweise Beschichtung wird beispielsweise bei der additiven Herstellung von Leiterplatten bzw. bei der Erzeugung von partiellen Abschirmflächen angewandt. Solche Verfahren zum Aufbringen sind beispielsweise: Aufsprühen, Aufpinseln, Aufrollen, Offsetdruck, Siebdruck, Tampondruck, Tauchen, "Vorhang"-Beschichtungen. Zur Herstellung dickerer Schichten ist es auch möglich, den Beschichtungsvorgang zu wiederholen. Selbstverständlich kann man mit Hilfe der erfundungsgemäß zu verwendenden Formulierungen auch nach bekannten Verfahren Trockenfilme herstellen und damit die Substratoberflächen beschichten. Die Dicke der Beschichtungen sollte 0,5 bis 50 µm, bevorzugt 1 bis 15 30 µm betragen.

Nach dem Beschichten können die aufgetragenen Formulierungen getrocknet werden. Im allgemeinen empfiehlt sich ein derartiger Trockenschritt nur dann, wenn anschließend durch eine partielle Belichtung auf den Oberflächen Strukturen erzeugt werden sollen. Für den Fall einer solchen Trocknung kann dies beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 150°C und unter Normaldruck oder verminderter Druck erfolgen. Die Trocknungszeiten können hierbei selbstverständlich stark variiert werden. Häufig genügen sehr kurze Zeiten (10-20 Minuten).

Die chemische Härtung der Lackauflagen wird mittels UV-Strahlung der Wellenlänge 360 bis 180 nm im Verlaufe von 1 Sekunde bis zu mehreren Minuten durchgeführt. Selbstverständlich kann anstelle von UV-Strahlung oder UV-Strahlung enthaltendem Licht auch mit anderen aktiven Strahlen, wie mit Röntgenstrahlen, gehärtet und vernetzt werden. In einem solchen Falle könnte man sogar auf die Zugabe von Fotoinitiatoren zu den Formulierungen verzichten.

Die in der Leiterplattentechnik häufig angewandte Variante, daß man die Oberflächen von Substraten zwar vollständig beschichtet, die beschichteten Flächen jedoch nur partiell belichtet und die an den nicht belichteten Platten auch nicht gehärteten Lackauflagen anschließend wieder entfernt, kann selbstverständlich auch mit den erfundungsgemäß einsetzbaren Formulierungen ausgeführt werden.

Als nicht-leitende Substrate für eine erfundungsgemäß Beschichtung eignen sich beispielsweise: Glas, Quarz, Keramik, Emaille, Papier, Polyethylen, Polypropylen, Epoxidharze, Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polyimide, Polyhydantoin, ABS-Kunststoffe, Silizium, Polyvinylhalogenide, Polyphenylsulfide, Polytetrafluorethylen. Diese Substrate können in Form von Platten, Folien, Papieren und Vliesen eingesetzt werden. Besondere Bedeutung haben Substrate, wie sie in der Leiterplattenfertigung eingesetzt werden, beispielsweise Phenolharzpapier, Glasfaser-verstärkte Epoxidplatten, Polyester-, Polyimidfolien und Keramik.

Die mit den erfundungsgemäß einsetzbaren Formulierungen beschichteten Oberflächen müssen anschließend durch Reduktion für nachfolgende stromlose Metallabscheidung aktiviert werden. Dazu können bevorzugt die in der Galvanotechnik üblichen Reduktionsmittel, wie Formaldehyd, Hypophosphit, Borane, Hydrazinhydrat verwendet werden. Selbstverständlich sind grundsätzlich auch andere, dem Fachmann geläufige Reduktionsmittel möglich.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform dieser Reduktion besteht darin, daß sie im Metallisierungsbad mit dem in solchen Bädern vorhandenen Reduktions-

mittel durchgeführt wird. Diese Ausführung ist besonders für aminboranhaltige Nickelbäder oder formalinhaltige Kupferbäder geeignet.

Die für die stromlose Metallisierung in Frage kommenden Bäder sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Es handelt sich hierbei um Bader mit Salzen der Metalle Kobalt, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Palladium und anderen sowie deren Gemische.

Das erfundungsgemäß Verfahren eignet sich besonders für die Abscheidung von Metallschichten für gedruckte Schaltungen, Folientastaturen, Schaltmatten, Sensoren und Abschirmflächen.

Beispiele

Beispiel 1

A. 60 Gew.-Teile eines aliphatischen Urethanacrylats (Viskosität bei 23°C ca. 59 000 mPa·s), 27 Gew.-Teile Triacrylat des propoxylierten Trimethylolpropan (Viskosität bei 23°C ca. 150 mPa·s) wurden mit 5 Gew.-Teilen Benzildimethylketol mittels eines Dissolvers vermischt.

B. In die Lösung A wurden nacheinander mittels eines Ultra-Turrax-Mischers 3 Gew.-Teile Butadienpalladiumchlorid, 20 Gew.-Teile [®]Shellsol A, 10 Gew.-Teile Glykolsäurebutylester, 7 Gew.-Teile SiO₂ [®]Aerosil 380 und 3 Gew.-Teile Talkum eingearbeitet. Man erhielt eine siebdruckfähige Paste (Viskosität bei 23°C ca. 20 000 mPa·s).

Die Paste wurde im Siebdruck auf eine PET-Folie gedruckt. Anschließend wurde der Druck 20 sec. mit UV-Strahlung ausgehärtet und dann in einem stromlosen Kupferbad (1,5 g/l Kupfer, 10 g/l Formalinlösung (30%ig), 4,5 g/l Natronlauge) bei 60°C verkupfert. Man erhielt eine verkupferte PET-Folie mit einer Metallauflage von ca. 3 µm Haftfestigkeit gemäß DIN 53 151 (Gitterschnittest) GTO. Haftfestigkeit gemäß DIN 53 494 (Schältest) > 25 N/25 mm. (Die Auflage ließ sich nicht ohne Zerstörung der PET-Folie abschälen).

Beispiel 2

In 100 Gew.-Teile einer UV-härtbaren Lösung gemäß Beispiel 1A wurden 15 Gew.-Teile Butylglykol, 10 Gew.-Teile [®]Shellsol A und 2 Gew.-Teile Bisacetonitril-palladiumchlorid mittels eines Dissolvers eingearbeitet. Mittels eines "Roller-Coaters" wurde mit dieser Formulierung (Viskosität bei 23°C ca. 7000 mPa·s) auf einer PET-Folie ein ca. 25 µm dicker Film erzeugt und gemäß Beispiel 1 UV-gehärtet und metallisiert. Nach Temperiern bei 150°C erhielt man eine verkupferte PET-Folie mit einer Haftfestigkeit gemäß DIN 53 494 von 20 N/25 mm.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Zu 100 Gew.-Teilen einer UV-härtbaren Mischung gemäß Beispiel 1A wurden 2 Gew.-Teile Butadien-palladiumchlorid, 25 Gew.-Teile [®]Shellsol A und 15 Gew.-Teile Butylglykol mittels eines Dissolvers eingebracht. Mit dieser Lösung wurde gemäß Beispiel 2 eine PET-Folie metallisiert. Man erhielt eine verkupferte PET-Folie mit einer Metallauftragung gemäß DIN 53 151 GTO, gemäß DIN 53 494 ca. 1 N/25 mm.

Beispiel 4

60 Gew.-Teile eines aliphatischen Urethanacrylats (Viskosität bei 23°C ca. 4000 mPa·s), 40 Gew.-Teile Hexandioldiacrylat und 5 Gew.-Teile Benzildimethylketal wurden mittels eines Dissolvers vermischt. In dieser Lösung wurden 5 Gew.-Teile Bisbenzonitril-palladium-dichlorid, 15 Gew.-Teile Titandioxid und 5 Gew.-Teile ¹⁰ ®Aerosil 200 dispergiert. Die fertige Formulierung wurde auf eine Polycarbonatplatte aufgestrichen, UV-gehärtet und gemäß Beispiel 1 verkupfert. Nach Tempern bei 125°C erhielt man eine verkupferte PC-Platte mit einer Haftfestigkeit von 22 N/25 mm.

Beispiel 5

15

In 112 Gew.-Teile eines handelsüblichen, alkalisch entwickelbaren, UV-härtbaren Lötstopplacks (DPR-305, Fa. Asahi Chemicals) wurden 3 Gew.-Teile Bisacetonitrilpalladiumdichlorid in 20 Gew.-Teilen N-Methylcaprolactam, 20 Gew.-Teile Methoxypropylacetat und 30 Gew.-Teile Bariumsulfat (Blanc Fixe micro) eingeführt. Die Formulierung wurde mittels Siebdruck flächig auf eine Polyimidfolie ([®]Kapton) aufgebracht und 20 30 Min. bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend wurde sie 25 8 Sek. mit einer UV-Lampe durch eine Negativmaske eines Leiterbahnbildes belichtet. Die nicht belichteten Stellen wurden mit 1 %iger Natronlauge ausgewaschen. Anschließend wurde die Folie 30 Min. bei 150°C nachgehärtet und 1 Std. in einem formalinhaltigen Kupferbad (Cu 2g/l, NaOH 3 g/l, Formaldehyd 2 g/l, Temperatur 70°C) verkupfert. Man erhielt eine verkupferte PI-Folie mit Metallhaftungen gemäß DIN 53 151 GTO (MIL P 55 11 00 PA 4,8-4,2 bestanden).

35

Patentansprüche

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen an Füllstoffen 3 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% betragen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmittelmengen 5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% betragen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Metallschichten für gedruckte Schaltungen, Folientastaturen, Schaltmatten, Sensoren und Abschirmflächen abgeschieden werden.

1. Verfahren zur stromlosen Abscheidung von festhaftenden Metallschichten auf UV-härtbaren Lacken, im wesentlichen bestehend aus den Verfahrensschritten

- a) Beschichten der Oberflächen mit UV-härtbaren Formulierungen,
- b) Aushärten der beschichteten Oberflächen mit UV-Strahlung und
- c) stromlose Metallisierung der UV-gehärteten Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungen der Lacke neben den üblichen Bestandteilen von UV-härtbaren Lacken 0,5 bis 5 Gew.-% an Edelmetallverbinsystems (Mendelejew) als Metallisierungsaktivatoren und zusätzlich entweder 2 bis 20 Gew.-% an Füllstoffen oder bis zu 25 Gew.-% an Lösungsmitteln oder eine Kombination von 2 bis 20 Gew.-% an Füllstoffen und bis zu 55 50 Gew.-% an Lösungsmitteln enthalten, wobei die Gewichtsangaben auf die Gesamtmenge der Formulierung bezogen sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Edelmetallverbindungen organische Verbindungen der Edelmetalle einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Edelmetallverbindungen organische Verbindungen des Palladiums einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile an Edelmetallverbindungen 0,8 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% betragen.

- Leerseite -